

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу в виде научного доклада Лупоносова Юрия Николаевича «Донорно-акцепторные производные олиготиофенов для органической оптоэлектроники», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.7 – высокомолекулярные соединения, химические науки

Разработка новых органических полупроводниковых соединений, а также их применение в качестве элементной базы для разработки устройств электроники и оптоэлектроники в последние два десятилетия представляет собой активно развивающуюся область фундаментальных и прикладных исследований. Использование сопряженных органических полупроводниковых материалов открывает перспективы создания современных оптоэлектронных устройств, сочетающих легкость, стабильность функциональных свойств, гибкость и возможность простого изготовления современными методами печати. Немаловажной проблемой органической оптоэлектроники на сегодняшний день остается поиск новых, приемлемых по стоимости органических полупроводниковых материалов, которые можно получать из доступного сырья с использованием удобных в технологическом отношении методов синтеза и очистки.

Основная цель диссертационной работы заключалась в разработке новых донорно-акцепторных производных олиготиофенов различного химического строения, обладающих повышенной термической и электрохимической стабильностью, комплексом физико-химических и оптических свойств, изучении взаимосвязи структура – свойство для применения полученных соединений в различных оптоэлектронных устройствах, а также поиске новых областей их использования.

Диссертационная работа представлена в виде научного доклада и полностью соответствует формальным требованиям, предъявляемым к работам подобного уровня. Диссертация изложена на 75 страницах, состоит из введения, основного содержания, заключения и выводов, включает 40 рисунков и 13 таблиц. Список цитируемой литературы включает 20 наименований, а список работ, в которых изложены результаты данной работы, – 62 наименования. Диссертационная работа была выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им Н.С. Ениколопова РАН.

В вводной части автор диссертации обосновывает актуальность поставленной им задачи и выбор объектов своего исследования. Олигомеры с дициановинильными группами были известны и активно исследовались, благодаря хорошим оптоэлектронным свойствам и доступности малонитрила для их синтеза. Однако такие олигомеры обладали низкой растворимостью, а также недостаточно высокой термической и

электрохимической стабильностью, поскольку в качестве прекурсоров при их получении использовались соединения, содержащие альдегидные группы. Для преодоления этих недостатков Ю.Н. Лупоносов реализовал новый вариант синтеза целевых олигомеров из кетонов с использованием алкил-, фенил- и *n*-фторфенилдициановинильных концевых электроноакцепторных заместителей вместо стандартных дициановинильных групп. Однако такая схема требовала разработки новых методов синтеза, поскольку конденсация Кнёвенагеля с малонитрилом хорошо изучена для альдегидов, но на порядки сложнее протекает в случае кетонов, особенно в случае многофункциональных и стерически затрудненных соединений. Тем не менее автор диссертации успешно справился с этой задачей, а универсальность и эффективность разработанной схемы синтеза донорно-акцепторных олиготиофенов им продемонстрирована на большом примере самых разнообразных молекулярных систем. В продолжении данного направления была разработана еще и оригинальная упрощенная схема синтеза несимметричных донорно-акцепторных соединений на основе трифениламина с фенилдициановинильными заместителями.

Высокая **актуальность** представленной диссертационной работы Лупоносова Юрия Николаевича связана с комплексным развитием области органических полупроводниковых материалов путем разработки новых классов сопряженных донорно-акцепторных производных олиготиофенов различного химического строения, обладающих повышенной стабильностью, эффективным способом синтеза и комплексом определенных функциональных свойств.

Для выявления взаимосвязей структура-свойства автор диссертации варьирует возможные параметры структуры синтезируемых олигомеров: число звеньев в алкильных фрагментах и тип заместителя при дициановинильных группах; химическую природу электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов, составляющих молекулы; длину π -сопряженного олиготиофенового фрагмента; тип молекулярной топологии и природу отдельного гетероатома. Для корректного сравнения свойств и интерпретации результатов автор диссертации специально синтезирует и исследует модельные соединения со стандартными дициановинильными группами. Исследование полученных олигомеров современными экспериментальными физико-химическими и теоретическими методами позволили установить влияние различных молекулярных параметров на итоговые свойства материалов, а также выходные характеристики в широком спектре устройств органической электроники.

Следует отдельно отметить продемонстрированные возможности практического применения полученных соединений, включающие использование синтезированных

олиготиофенов, в том числе, в качестве фотоактивных материалов в однокомпонентных и гетеропереходных органических фотовольтаических устройствах и фотодетекторах; в качестве фотолуминесцентных материалов с высоким квантовым выходом, большим Stokes shift и излучением света как в видимом, так и ближнем инфракрасном диапазонах; в качестве электролюминесцентных допантов; в качестве искусственных фоторецепторных материалов для восстановления функции сетчатки глаза, а также в растениеводстве для создания фотобиомодулирующих рост растений полимерных покрытий.

Высокая **научная новизна** исследований, представленных в диссертационной работе соискателя, определяется новой идеологией синтеза производных олиготиофенов с дициановинильными группами, новых донорно-акцепторных олигомеров, в том числе, на основе производных тиофена, трифениламина, карбазола, дитиеносилола, дитиенопиррола, триазатруксена, акридина, бензодитиофена. С использованием методов органического и полимерного постадийного синтеза было получено более 70 целевых соединений, каждое из которых было охарактеризовано и детально исследовано, а большинство еще и протестировано в различных оптоэлектронных устройствах.

С учетом вышесказанного, **теоретическая и практическая значимость** результатов диссертационной работы также не вызывает сомнений.

Ввиду специфики области органической электроники и высоких предъявляемых требований к чистоте и заданному молекулярному строению используемых соединений, особого внимания требует вопрос методологии проводимых исследований. Можно сделать вывод, что с этой задачей диссертант также успешно справился. Все соединения тщательно были проанализированы, их чистота была доказана полным набором современных аналитических методов исследования, включая спектроскопию ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si , гель-проникающую хроматографию, ИК-спектроскопию, MALDI-TOF масс-спектрометрию, а также элементный анализ, что в совокупности с использованными современными подходами к исследованию свойств полученных органических полупроводниковых материалов обуславливает **надежность полученных результатов и правомерность сделанных автором диссертации выводов**, которые являются обоснованными, базируются на достоверных результатах и полностью соответствуют целям и задачам исследования.

Высокий уровень **апробации** работы подтверждается тем, что результаты работы представлялись автором лично на 35 всероссийских и международных конференциях по теме диссертации в виде докладов разного уровня. Ключевые результаты диссертационной работы были также отмечены Премией Правительства Москвы для

молодых ученых за 2016 год и Премией им. К.А. Андрианова на «Первом Всероссийском открытом конкурсе научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров “ИНЭОС OPEN 2015”». Содержание диссертационной работы изложено в 62 публикациях, опубликованных за последние 10 лет: 56 научных статьях в российских и международных журналах, входящих в наукометрические базы данных Web of Science и Scopus, из них 40 статей в журналах из Q1 с импакт-факторами от 3 до 29; 6 международных и российских патентах, что подтверждает очень высокий уровень и значимость полученных результатов и конечно же соответствуют требованиям ВАК РФ.

При прочтении текста диссертационной работы Лупоносова Ю.Н. возникли следующие **вопросы**:

- 1) В работе автор диссертации уделяет большое внимание исследованию такой характеристики материалов, как их фазовое состояние. В то же время при обсуждении проблем эффективности создаваемых на основе этих материалов оптоэлектронных устройств, например, солнечных батарей, зависимость эффективности устройств от степени кристалличности используемых материалов не обсуждается.
- 2) В диссертации не обсуждаются вопросы токсичности и биосовместимости разработанных автором диссертации соединений, рассматриваемых для использования в медицине и растениеводстве.

Указанные замечания не ставят под сомнение полученные результаты и выводы диссертации, не снижают их значимости и общего положительного впечатления от работы.

Таким образом, автором диссертации разработана универсальная схема синтеза нового класса органических полупроводников и люминофоров – донорно-акцепторных производных олигодиофенов с алкил-, фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными концевыми электроноакцепторными заместителями, а сравнение их физико-химических свойств с ранее известными аналогами на основе протонзамещенных дициановинильных фрагментов позволило выявить функционально значимое сочетание комплекса оптических и электрических свойств синтезируемых соединений с их высокой электрохимической и термической стабильностью. Исследование Лупоносова Юрия Николаевича, выполненное на высоком научном и профессиональном уровне, вносит заметный вклад в развитие области органических полупроводниковых материалов, а также в разработку современных устройств на их основе для ряда областей науки и техники.

Представленная диссертационная работа в виде научного доклада Лупоносова Юрия Николаевича “Донорно-акцепторные производные олигодиофенов для

органической оптоэлектроники”, по новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г. (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 20.03.2021 №426), а ее автор Лупоносов Ю.Н. заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Официальный оппонент:

Соловьева Анна Борисовна – профессор, доктор химических наук (02.00.10 – Биоорганическая химия), главный научный сотрудник лаборатории модифицированных полимерных систем, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

E-mail: ann.solovieva@gmail.com; тел.: +7 (916) 1740658

 (подпись)

«08» сентября 2022 г.

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, ул. Косыгина 4, ФИЦ ХФ РАН

Телефон: +7 499 137-29-51

Адрес электронной почты: icp@chph.ras.ru

Сайт организации: www.chph.ras.ru

Подпись Соловьевой А.Б. заверяю,

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН

к.ф.-м.н Ларичев М.Н.

«08» сентября 2022 г.



